

ANTIFUNGAL GLASS COMPOSITION

Patent Number: JP7300339

Publication date: 1995-11-14

Inventor(s): NAGASHIMA YASUKIMI; others: 01

Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Requested Patent: JP7300339

Application: JP19940094786 19940509

Priority Number(s):

IPC Classification: C03C4/00; A01N25/34; A01N59/16; C03C3/074; C03C3/16;

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To easily obtain the subject composition capable of stably containing much Ag<+> ions and wide in sufficient antibacterial nature-manifesting range according to its use by regulating its dissolution rate in water.

CONSTITUTION: This antibacterial glass composition comprises 40-55mol% of P₂O₅, 30-60mol% of CaO plus MgO, 0-4mol% of SiO₂ plus Al₂O₃, 0-15mol% of Li₂O plus B₂O₃, 0-5mol% of Na₂O plus K₂O, 0-30mol% of ZnO plus BaO [where, (CaO+MgO+ZnO+BaO) totaling 30-60mol%], 0-5mol% of PbO, and 0.03-5mol% of Ag₂O.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-191339

(P2000-191339A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 3 C 3/17		C 0 3 C 3/17	4 G 0 6 2
A 0 1 N 25/10		A 0 1 N 25/10	4 H 0 1 1
59/16		59/16	Z 4 J 0 0 2
59/26		59/26	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-372212	(71)出願人 000162917 興亜硝子株式会社 東京都江戸川区平井1丁目25番27号
(22)出願日	平成10年12月28日(1998.12.28)	(72)発明者 石井 雅夫 東京都江戸川区平井1-25-27 興亜硝子 株式会社内
		(72)発明者 田中 賢一 東京都江戸川区平井1-25-27 興亜硝子 株式会社内
		(74)代理人 100086759 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶解性ガラス、抗菌性樹脂組成物、および抗菌性成形品

(57)【要約】

【課題】 变色性(黄色)が少ないとともに、透明性に
優れた溶解性ガラス、抗菌性樹脂組成物、および抗菌性
成形品を提供する。

【解決手段】 Agイオンを溶出しうる溶解性ガラスに
おいて、構成成分としてAg₂O、ZnOおよびP₂O₅を含み、かつ、当該溶解性ガラスの全体量を100重量%としたときに、Ag₂Oの含有量を0.2~5重量%の範囲内の値、ZnOの含有量を1~50重量%の範囲内の値、およびP₂O₅の含有量を30~80重量%の範囲内の値とすることを特徴とする溶解性ガラス、それを用いた抗菌性樹脂組成物および抗菌性成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ag^+ イオンを溶出しする溶解性ガラスにおいて、構成成分として Ag_2O 、 ZnO および P_2O_5 を含み、かつ、当該溶解性ガラスの全体量を100重量%としたときに、 Ag_2O の含有量を0.2~5重量%の範囲内の値、 ZnO の含有量を1~50重量%の範囲内の値、および P_2O_5 の含有量を30~80重量%の範囲内の値とすることを特徴とする溶解性ガラス。

【請求項2】 請求項1に記載の溶解性ガラスにおいて、 ZnO の含有量/ Ag_2O の含有量で表される重量比率を、1~50の範囲内の値とすることを特徴とする溶解性ガラス。

【請求項3】 請求項1または2に記載の溶解性ガラスにおいて、構成成分として CaO を含み、かつ当該 CaO の含有量を1~20重量%の範囲内の値とすることを特徴とする溶解性ガラス。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項に記載の溶解性ガラスにおいて、構成成分として CeO_2 を含み、かつ当該 CeO_2 の含有量を0.1~5重量%の範囲内の値とすることを特徴とする溶解性ガラス。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載の溶解性ガラスにおいて、当該溶解性ガラスの光透過率を50~100%の範囲内の値とすることを特徴とする溶解性ガラス。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項に記載の溶解性ガラスにおいて、当該溶解性ガラスが粉末状であり、かつ、当該溶解性ガラスの平均粒子径を0.1~1000 μm の範囲内の値とすることを特徴とする溶解性ガラス。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか1項に記載の溶解性ガラスにおいて、当該溶解性ガラスが粉末状であり、かつ、当該溶解性ガラスの周囲に無機物および有機物あるいはいずれか一方を被覆することを特徴とする溶解性ガラス。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項に記載の溶解性ガラスを、樹脂中に混入してなる抗菌性樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1~7のいずれか1項に記載の溶解性ガラスを、表面に積層してなる抗菌性成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 Ag^+ イオンを溶出しする溶解性ガラス、抗菌性樹脂組成物、および抗菌性成形品に関し、より詳しくは、変色性（黄色）が少ないとともに、透明性に優れた溶解性ガラス、抗菌性樹脂組成物、および抗菌性成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、建材、家電製品（TV、パソコン、携帯電話、ビデオカメラなど含む）、雑貨、包装用

資材等に対して、抗菌効果を付与するために、溶解性ガラスを所定量樹脂中に混入させた抗菌性樹脂組成物が使用されている。

【0003】このような溶解性ガラスとして、 Ag^+ イオンを溶出しするガラス水処理剤が特開昭62-210098号公報に開示されている。このガラス水処理剤は、組成物中に一価の Ag^+ イオンをガラス100重量部あたり酸化銀換算で0.2~1.5重量部含有し、ガラス成分として B_2O_3 を20~70モル%含有する硼珪酸塩系の溶解性ガラスからなるものである。そして、より具体的には、当該特許公報の実施例2および3には、それぞれ、 B_2O_3 を20~30モル%、 ZnO を40モル%、 P_2O_5 を30~40モル%および Ag_2O を1重量%からなる組成の溶解性ガラスを開示している。

【0004】また、特開平1-303150号公報には、 Ag^+ イオンを溶出しする溶解性ガラスを用いた抗菌性樹脂組成物として透質性フィルムが開示されている。この透質性フィルムは、銅イオン及び/又は Ag^+ イオンを含む透質性フィルムであり、実施例2において、 B_2O_3 ：29重量%、 SiO_2 ：51重量%、 Na_2O ：10重量%、 ZnO ：4重量%、 Al_2O_3 ：1重量%、 Ag_2O ：5重量%からなる溶解性ガラスを開示している。

【0005】さらに、特開平1-313531号公報には、抗菌性樹脂組成物として、樹脂中に溶解性ガラスを含む合成樹脂成型体が開示されている。当該合成樹脂成型体は、具体的に、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 の1種もしくは2種以上の網目形成酸化物と、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 ZnO の1種もしくは2種以上の網目修飾酸化物とからなるガラス固体物100重量部中に、一価の Ag^+ として、 Ag_2O を0.1~20重量部含有した溶解性ガラスを樹脂中に含んだ構成としてあり、実施例において、 SiO_2 ：40モル%、 B_2O_3 ：50モル%、 Na_2O ：10モル%からなる混合物100重量部に対して、 Ag_2O を2重量部添加した溶解性ガラスを開示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭62-210098号公報に開示された溶解性ガラスは、 B_2O_3 を20~70モル%含んでいるためと思われるが、溶解性ガラスが白濁して、透明性に乏しいという問題が見られた。したがって、かかる透明性に乏しい溶解性ガラスを、樹脂に混入したり、あるいは樹脂成形品の表面に積層したりすると、樹脂自身の有する色や透明性を損なうという問題が見られた。

【0007】また、特開平1-303150号公報に開示されている溶解性ガラスは、特開昭62-210098号公報に開示された溶解性ガラスと同様に B_2O_3 を多量に含んでいるためと思われるが、溶解性ガラスが白濁しており（透明性に乏しい）、また、機械的強度も低

いという問題が見られた。そして、当該公報に開示されている溶解性ガラスは、ZnOの使用量が少ないためと思われるが、経時変化により容易に黄変しやすいという問題が見られた。

【0008】さらに、特開平1-313531号公報に開示されている溶解性ガラスは、B₂O₃を主成分として用いており、また、網目形成酸化物と、網目修飾酸化物との配合量が最適化されておらず、溶解性ガラスの透明性が低下したり、組成物の構成が複雑になったり、あるいは製造時間が長くなるなどの問題が見られた。

【0009】そこで、本発明者は、鋭意検討した結果、黄変の原因の一つとなっているB₂O₃を使用することなく溶解性ガラスの黄変等を防止することができるを見出したものである。すなわち、Ag₂Oが主原因として溶解性ガラスが黄変する場合があるものの、Ag₂O、ZnOおよびP₂O₅が相互に影響し合っており、ZnOおよびP₂O₅を所定範囲内で添加することにより当該黄変を効率的に防止することができ、しかも、溶解性ガラスの透明性や機械的強度も改善できることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、Agイオンを溶出しうる溶解性ガラスであって、構成成分としてAg₂O、ZnOおよびP₂O₅を含み、かつ、当該溶解性ガラスの全体量を100重量%としたときに、Ag₂Oの含有量を0.2~5重量%の範囲内の値、ZnOの含有量を1~50重量%の範囲内の値、およびP₂O₅の含有量を30~80重量%の範囲内の値とすることを特徴とする。ただし、Ag₂O、ZnOおよびP₂O₅の合計量が100重量%に満たない場合には、これら以外の成分、例えばCaO、Al₂O₃やMgO等で充足することになる。このように溶解性ガラスを構成することにより、B₂O₃を使用することなく、溶解性ガラスの透明性や機械的強度を改善し、しかも溶解性ガラスの黄変を有効に防止することができる。また、P₂O₅の含有量も適当であるため、周囲の水分により容易に溶解してAgイオンを均一に溶出させることができ、しかも、当該溶解性ガラスの透明性や機械的強度を改善することができる。

【0011】また、本発明の溶解性ガラスを構成するにあたり、ZnOの含有量/Ag₂Oの含有量で表される重量比率を、1~50の範囲内の値とすることが好ましい。溶解性ガラスの黄変は、主としてAg₂Oが関与しているため、このようにAg₂Oの含有量を基準にして、ZnOの含有量を定めることにより、溶解性ガラスの黄変をより効率的に防止することができる。

【0012】また、本発明の溶解性ガラスを構成するにあたり、構成成分としてCaOを含み、かつ当該CaOの含有量を1~20重量%の範囲内の値とすることが好ましい。このようにCaOを含んで溶解性ガラスを構成

することにより、ZnOとの相互作用を発揮して、溶解性ガラスの黄変をより効率的に防止することができる。

【0013】また、本発明の溶解性ガラスを構成するにあたり、構成成分としてCeO₂を含み、かつ当該CeO₂の含有量を0.1~5重量%の範囲内の値とすることが好ましい。このように溶解性ガラスを構成することにより、溶解性ガラスの透明性や機械的強度を改善することができ、さらには、電子線が照射された場合に、当該溶解性ガラスが変色（黒系、茶系）するのを有効に防止することができる。

【0014】また、本発明の溶解性ガラスを構成するにあたり、当該溶解性ガラスの光透過率を50~100%の範囲内の値とすることが好ましい。このように溶解性ガラスを構成することにより、樹脂自身の有する色や透明性を損なうおそれがより少くなり、さらには、溶解性ガラスを比較的多量に添加することができるため、より長期間に亘って、容易に抗菌性の制御をすることができる。したがって、溶解性ガラスを樹脂等に混入させた時の透明性をより向上させ、添加量（使用量）を多くすることができる観点から、当該溶解性ガラスの光透過率を70~100%の範囲内の値とすることがより好ましく、最適には80~100%の範囲内の値とすることである。なお、溶解性ガラスの光透過率は、当該溶解性ガラスを一例として3mmの厚さの板状に加工し、この板状ガラスに波長400nm~700nmの可視光を透過させたときの光透過量を、吸光度計を用いて測定することにより算出することができる。

【0015】また、本発明の溶解性ガラスを構成するにあたり、当該溶解性ガラスが粉末状であって、当該溶解性ガラスの平均粒子径を0.1~100μmの範囲内の値とすることが好ましい。このような平均粒子径を有する溶解性ガラスを用いると、樹脂中への混入が容易となり、また抗菌性樹脂組成物を成型し、成型品とした場合にも、優れた表面平滑性が得られる。なお、溶解性ガラスの平均粒子径は、粉碎法や分級法を組み合わせることにより、容易に制御することができる。

【0016】また、本発明の溶解性ガラスを構成するにあたり、当該溶解性ガラスが粉末状であって、当該溶解性ガラスの周囲に無機物および有機物あるいはいずれか一方を被覆することが好ましい。このように溶解性ガラスを構成することにより、Agイオンの溶出速度を容易に制御して、長期間に亘って抗菌性を持続することができる。また、溶解性ガラスの分散性を改良して、樹脂中への混入をより容易とすることができます。

【0017】また、本発明の別な態様は、抗菌性樹脂組成物であって、上記溶解性ガラスを、樹脂中に混入させてなることを特徴とする。このようにして構成した抗菌性樹脂組成物は、周囲の水分を利用して、適量のAgイオンを溶出することができ、長期間にわたって優れた抗菌効果を発揮することができる。また、かかる抗菌性樹

脂組成物は、透明性が高いという特徴も有している。

【0018】また、本発明の別な態様は、抗菌性成形品であって、上記溶解性ガラスを、成形品の表面に積層してなることを特徴とする。なお、成形品は一定形状を保持できるものであれば、特に制限されるものではないが、例えば樹脂からなる成形品であっても良く、あるいは、金属、セラミック、ガラス、木、紙、布等からなる成形品であっても良い。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の溶解性ガラスおよびそれを用いた抗菌性樹脂組成物における実施の形態を具体的に説明する。

【0020】【第1の実施形態】本発明の第1の実施形態は、溶解性ガラスであって、 Ag_2O 、 ZnO および P_2O_5 を構成成分として所定量含むものである。以下、本発明の溶解性ガラスを構成するための成分等について具体的に説明する。

【0021】1. Ag_2O

Ag_2O は、本発明の溶解性ガラスにおける必須構成成分であり、 Ag イオンを溶出させることにより、当該溶解性ガラスを抗菌性ガラスとすることができます。ここで、 Ag_2O の含有量を0.2～5重量%の範囲内の値とするのは、 Ag_2O の含有量が0.2重量%未満となると、溶解性ガラスの抗菌性が不十分となるためであり、所定の抗菌効果を得るために、多量の溶解性ガラスが必要となるためである。一方、 Ag_2O の含有量が5重量%を超えると、溶解性ガラスがより変色しやすくなり、また、コストが高くなり経済的に不利となるためである。したがって、溶解性ガラスの抗菌性および変色防止性等のバランスがより良好な観点から、 Ag_2O の含有量を1～4重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、さらに好ましくは、1.5～3重量%の範囲内の値とすることである。

【0022】2. ZnO

ZnO は、本発明の溶解性ガラスにおける必須構成成分であり、基本的に網目修飾酸化物としての機能を果たしている。但し、その他に、 ZnO は本発明においては溶解性ガラスの黄変を防止するための機能も有している。ここで、 ZnO の含有量を1～50重量%の範囲内の値とするのは、 ZnO の含有量が1重量%未満となると、黄変防止効果が不十分となるためであり、一方、 ZnO の含有量が50重量%を超えると、溶解性ガラスの透明性が低下したり、機械的強度が乏しくなるためである。したがって、溶解性ガラスの変色防止性および透明性等のバランスがより良好な観点から、 ZnO の含有量を2～30重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、最適には3～20重量%の範囲内の値とすることである。

【0023】また、 ZnO の含有量を、 Ag_2O の含有量を考慮して定めることが好ましい。具体的には、 ZnO の含有量/ Ag_2O の含有量で表される重量比率を、

1～50の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる重量比率が1.0未満となると、溶解性ガラスの黄変を効率的に防止することができない場合があり、一方、かかる重量比率が50を超えると、溶解性ガラスが白濁したり、あるいは、逆に、黄変する場合があるためである。したがって、かかる重量比率を1.5～30の範囲内の値とすることがより好ましく、2～10の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0024】3. P_2O_5

P_2O_5 は、本発明の溶解性ガラスにおける必須構成成分であり、基本的に網目形成酸化物としての機能を果たすが、その他に、本発明においては溶解性ガラスの透明性改善機能や Ag イオンの均一な放出性にも関与する。ここで、 P_2O_5 の含有量を30～80重量%の範囲内の値が好ましいとする理由は、当該 P_2O_5 の含有量が30重量%未満となると、溶解性ガラスの透明性が低下したり、あるいは Ag イオンの均一な放出性や機械的強度が乏しくなるおそれがあるためであり、一方、 P_2O_5 の含有量が80重量%を超えると、溶解性ガラスが黄変しやすくなったり、また硬化性に乏しくなり機械的強度が低下するおそれがある。したがって、溶解性ガラスの透明性および変色防止性等のバランスがより良好な観点から、 P_2O_5 の含有量を30～75重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、最適には30～70重量%の範囲内の値とすることである。

【0025】4. その他の溶解性ガラスにおける構成成分

(1) CaO

CaO は、本発明の溶解性ガラスにおける任意構成成分であり、本発明に用いた場合には、基本的に網目修飾酸化物としての機能を果たす。但し、 CaO はその他に、本発明においては溶解性ガラスを作成する際の、加熱温度を低下させる等の機能を発揮することができる。ここで、 CaO の含有量を1～20重量%の範囲内の値とするのが好ましい。その理由は、当該 CaO の含有量が1重量%未満となると添加効果（溶融温度低下効果）が発揮されないおそれがあるためであり、一方、 CaO の含有量が20重量%を超えると、溶解性ガラスの透明性が低下するおそれがあるためである。したがって、溶解性ガラスの溶融温度低下効果および透明性等のバランスがより良好な観点から、 CaO の含有量を2～15重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、最適には3～12重量%の範囲内の値とすることである。

【0026】(2) CeO_2

CeO_2 は、本発明の溶解性ガラスにおける任意構成成分であり、基本的に網目修飾酸化物としての機能を果たす。但し、 CeO_2 はその他に、本発明において用いた場合には溶解性ガラスの透明性改善機能も発揮する。また、 CeO_2 を添加することで、電子線に対する変色性を向上させることもできる。ここで、 CeO_2 の含有量

を、0.1～5重量%の範囲内の値とするのが好ましい。その理由は、当該CeO₂の含有量が0.1重量%未満となると添加効果（透明性改善機能）が発揮されない場合があるためであり、一方、CeO₂の含有量が5重量%を超えると、コストが高くなり経済的に不利となる場合があるためである。したがって、溶解性ガラスの経済性および変色防止性等のバランスがより良好な観点から、CeO₂の含有量を0.2～3重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、最適には0.3～2重量%の範囲内の値とすることである。

【0027】(3) MgO

MgOは、本発明の溶解性ガラスにおける任意構成成分であり、基本的に網目修飾酸化物としての機能を果たす。但し、MgOはその他に、本発明において用いた場合には溶解性ガラスの透明性改善機能も発揮する。ここで、MgOの含有量を、0.1～15重量%の範囲内の値とするのが好ましい。その理由は、当該MgOの含有量が0.1重量%未満となると添加効果（透明性改善機能）が発揮されないおそれがあるためであり、一方、MgOの含有量が15重量%を超えると、コストが高くなり経済的に不利となるおそれがあるためである。したがって、溶解性ガラスの経済性および変色防止性等のバランスがより良好な観点から、MgOの含有量を0.5～12重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、最適には1～10重量%の範囲内の値とすることである。

【0028】(4) Na₂O

Na₂Oは、本発明の溶解性ガラスにおける任意構成成分であり、本発明に用いた場合には、基本的に網目修飾酸化物としての機能を果たす。但し、Na₂Oはその他に、本発明においては溶解性ガラスの透明性改善機能等も発揮する。ここで、Na₂Oの含有量を0.1～10重量%の範囲内の値とするのが好ましい。その理由は、当該Na₂Oの含有量が0.1重量%未満となると添加効果（透明性改善機能）が発揮されないおそれがあるためであり、一方、Na₂Oの含有量が10重量%を超えると、溶解性ガラスの透明性が低下するおそれがあるためである。したがって、溶解性ガラスの透明性および変色防止性等のバランスがより良好な観点から、Na₂Oの含有量を0.2～5重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、最適には0.5～3重量%の範囲内の値とすることである。

【0029】(5) Al₂O₃

Al₂O₃は、本発明の溶解性ガラスにおける任意構成成分であり、本発明に用いた場合には、基本的に網目修飾酸化物としての機能を果たしている。但し、その他にAl₂O₃は、本発明においては溶解性ガラスの機械的強度や透明性の改善機能も発揮することができる。ここで、Al₂O₃の含有量を0.1～20重量%の範囲内の値とするのが好ましい。その理由は、当該Al₂O₃の含有量が0.1重量%未満となると添加効果（透明性

改善機能）が発揮されないおそれがあるためであり、一方、Al₂O₃の含有量が20重量%を超えると、溶解性ガラスの透明性が低下するおそれがあるためである。したがって、溶解性ガラスの機械的強度や透明性のバランスが良好な観点から、Al₂O₃の含有量を1～15重量%の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは、2～10重量%の範囲内の値とすることである。

【0030】(6) その他の構成成分

網目修飾成分としてK₂O、SiO₂、BaO等を本発明の目的の範囲内で所定量添加することも可能である。

【0031】5. 溶解性ガラスの形態

溶解性ガラスの形態については、特に制限されるものでなく、例えば、粒子状、粉末状、塊状、矩形状、円柱状、多角形状、偏平状等の形態とすることができます。また、溶解性ガラスの形態に関し、溶解性ガラスの平均粒子径を0.1～1000μmの範囲内の値とすることが好ましい。このような平均粒子径を有する溶解性ガラスを用いると、樹脂中への混入が容易となり、取り扱いが容易となる。また抗菌性樹脂組成物や抗菌性成形品とした場合にも、優れた表面平滑性を得ることができる。なお、溶解性ガラスの平均粒子径は、粉碎法や分級法を組み合わせることにより、容易に制御することができる。

【0032】また、溶解性ガラスの形態に関し、一部前述したように、溶解性ガラスが粉末状であって、当該溶解性ガラスの周囲に無機物および有機物あるいはいずれか一方を被覆した形態とすることも好ましい。このように溶解性ガラスを構成することにより、Agイオンの溶出速度の制御を容易にし、また、溶解性ガラスの分散性を改良することができる。なお、溶解性ガラスを被覆する無機物としては、酸化チタンやセラミック粒子等が好ましく、同様に有機物としては、アクリル粒子等が好ましい。

【0033】6. 溶解性ガラスの製造方法

第1の実施形態における溶解性ガラスの製造方法は、特に制限されるものではないが、具体的に、以下に示す工程により製造することができる。

【0034】(1) ガラス原材料混合工程

Ag₂O、ZnOおよびP₂O₅等のガラス原材料を正確に秤量した後、均一に混合する工程である。混合するに際して、アルミナ磁器漬らい機、ボールミル、プロペラミキサ等の混合機械（ミキサ）を使用することが好ましい。

【0035】(2) ガラス原材料溶融工程

均一に混合したガラス原材料を、ガラス溶融炉等を用いて、溶融させて、溶融ガラスを作成する工程である。なお、溶融温度としては600～1500℃の条件、溶融時間としては、0.1～24時間の条件を採用することが、生産効率を高める観点から、また製造時における溶解性ガラスの黄変性を可及的に少なくてできる観点から好

ましい。

【0036】(3) 溶解性ガラス粉碎工程

得られた溶融ガラスを、粉碎し、微粒子、すなわち本発明の溶解性ガラスとする工程である。具体的には、粗粉碎（水粉碎を含む。）および微粉碎を行うことが、均一な粒子径を有するガラス粒子が効率的に得られる点で好ましい。ただし、用途によっては、かかる工程の後、分級工程を実施することも好ましい。一方、別の用途によっては、かかる工程を省略することもできる。その場合、(2)の工程終了後に得られる溶解性ガラスを、抗菌性ガラスとしてそのまま使用することができる。

【0037】[第2の実施形態] 第2の実施形態である抗菌性樹脂組成物は、第1の実施形態である Ag_2O 、 ZnO および P_2O_5 を構成成分として含む溶解性ガラスを、以下に示す樹脂（透明または不透明樹脂）中に、所定量混入させたものである。

【0038】1. 透明樹脂

本発明の抗菌性樹脂組成物を作成するにあたり、溶解性ガラスを以下に示す透明樹脂中に混入させることが可能である。好ましい透明樹脂としては、ポリエチレン樹脂（PE）、ポリプロピレン樹脂（PP）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）、ポリカーボネート樹脂（PC）、ステレン系樹脂（PS）、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル系樹脂。

、ポリビニルアルコール樹脂、フッ素系樹脂、ポリアリーレン樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、透明塩化ビニール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂等の1種または2種以上を挙げることができる。なお、このような種類の透明樹脂を使用する場合、具体的に 50～100% の範囲内の下記式で定義される光透過率を有するものを使用するのが好ましく、より好ましくは、80～100% の範囲内の光透過率を有するものを使用することである。また、透過光量および入射光量は吸光度計や光量計（パワーメータ）を用いて測定することができる。その測定の際、透明樹脂は、例えば厚さ 1 mm の板状としたものを使用することができる。

$$\text{光透過率} (\%) = \frac{\text{透過光量}}{\text{入射光量}} \times 100$$

【0039】2. 不透明樹脂

また、本発明の抗菌性樹脂組成物を作成するにあたり、溶解性ガラスを不透明樹脂中に混入させることも可能である。好ましい不透明樹脂として以下のものを挙げることができる。例えば、ポリエチレン樹脂（PE）、ポリプロピレン樹脂（PP）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）、ポリカーボネート樹脂（PC）、ステレン系樹脂（PS）、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フッ素系樹脂、ポリアリーレン樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、透明塩化

ビニール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂等の透明樹脂に対して、顔料、塗料、染料等を所定量添加して不透明とした樹脂や、それ自体で不透明なフェノール樹脂、メラミン樹脂等の1種または2種以上を挙げることができる。なお、このような種類の不透明樹脂を使用する場合、具体的に 0～50% の範囲内、より好ましくは、0～30% の範囲内の上記式で定義される光透過率を有するものを使用することが好ましい。

【0040】3. 溶解性ガラスの混入量（添加量）

本発明の抗菌性樹脂組成物を作成するにあたり、樹脂 100 重量部あたり、溶解性ガラスの混入量を、0.01～10 重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、溶解性ガラスの混入量が 0.01 重量部未満となると、抗菌性が低下する場合があり、一方、溶解性ガラスの混入量が 10 重量部を超えると、抗菌性樹脂組成物の機械的強度が低下したり、混入が困難となったり、あるいは抗菌性樹脂組成物の透明性が低下する場合が生じるためである。したがって、かかる抗菌性樹脂組成物における抗菌性と機械的強度等とのバランスがより好ましい観点から、樹脂 100 重量部あたり、溶解性ガラスの混入量を、0.1～5 重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、最適には、0.3～3 重量部の範囲内の値とすることである。

【0041】4. 抗菌性樹脂組成物の製造方法

第2の実施形態における抗菌性樹脂組成物の製造方法は、特に制限されるものではないが、具体的に、以下に示す工程により製造することができる。

【0042】(1) 溶解性ガラスの製造

第1の実施形態において、既に説明したとおり、ガラス原材料混合工程、ガラス原材料溶融工程、溶解性ガラス粉碎工程により、溶解性ガラスを製造することができる。

【0043】(2) 抗菌性樹脂組成物の製造

溶解性ガラスを正確に秤量した後、樹脂に対して均一に混合する工程である。具体的には、攪拌混合法、練り込み法、塗布法、拡散法等を探ることができ、例えば、攪拌混合法の場合、室温（25°C）にて、10 分～24 時間攪拌混合することが好ましい。また、混合するのに、アルミナ磁器潰ら機、ボールミル、プロペラミキサ、三本ロール、V ブレンダ等の混合機械（ミキサ）を使用し、さらには、有機溶剤や潤滑剤を添加して、樹脂の粘度調製をすることが好ましい。

【0044】[第3の実施形態] 第3の実施形態である抗菌性成形品は、第1の実施形態である溶解性ガラスを成形品の表面に積層して構成することができる。

【0045】1. 抗菌性成形品

抗菌性成形品の形態は特に制限されるものではなく、抗菌性樹脂組成物を成形品の表面に積層してなるものであれば良い。また、抗菌性樹脂組成物自身を所定形状に加

工し、抗菌性樹脂組成物を成型品の表面に積層した抗菌性成型品とすることもできる。なお、抗菌性成形品の形態は、用途に応じて適宜採用することができ、例えば、バッグ、靴、玩具、衣服、下着、靴下、ふろおけ等の成形品の表面に抗菌性樹脂組成物を積層してなるものであれば良い。また、抗菌性樹脂組成物自身を加工して抗菌性成型品とした場合、板状、フィルム状、長方体状、正方体状、球状、棒状、あるいは異形体状とすることが好みしい。

【0046】2. 抗菌性成形品の製造方法

第3の実施形態における抗菌性成形品の製造方法は、特に制限されるものではないが、具体的に、以下に示す工程により製造することができる。

【0047】(1) 溶解性ガラスの製造

第1の実施形態において、既に説明したとおり、ガラス原材料混合工程、ガラス原材料溶融工程、溶解性ガラス粉碎工程により、溶解性ガラスを製造することができる。

【0048】(2) 抗菌性樹脂組成物の製造

第2の実施形態において、既に説明したとおり、溶解性ガラスを正確に秤量した後、樹脂に対して均一に攪拌混合することにより、抗菌性樹脂組成物を製造することができる。

【0049】(3) 抗菌性成形品の製造

成形品の表面に抗菌性樹脂組成物を積層してなるものであれば良い。かかる積層の方法は特に制限されるものではないが、バーコート法、スプレーコート法、ナイフコート法、グラビアコート法、浸漬法等を探ることができる。その際、成形品の表面に抗菌性樹脂組成物を、 $1\sim 1000\mu\text{m}$ の厚さに積層することが好みしい。この理由は、抗菌性樹脂組成物の厚さが $1\mu\text{m}$ 未満となると、成形品の表面に対する密着力が低下する場合があり、一方、厚さが $1000\mu\text{m}$ を超えると、均一に積層することが困難となったり、あるいは、成形品の表面から脱離する場合があるためである。したがって、抗菌性樹脂組成物の厚さを $3\sim 500\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $5\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのがさらに好みしい。

【0050】また、抗菌性樹脂組成物自身を所定形状に加工する場合には、金型を用いた射出成形により、抗菌性樹脂組成物を容易に加工することができる。その場合、樹脂の分解温度以下で射出成形を行うことが望ましいが、本発明の溶解性ガラスは、樹脂の分解温度程度では変色する事なく、結果として、高い透明性を有する抗菌性成形品を得ることができる。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。但し、以下の説明は本発明を例示的に示すものであり、本発明はこれらの記載に制限されるものではない。

【0052】[実施例1]

(溶解性ガラスの作成) 溶解性ガラスの全重量を100重量%としたとき、 P_2O_5 の組成比が68重量%、 CaO の組成比が10重量%、 MgO の組成比が8重量%、 ZnO の組成比が5重量%、 Al_2O_3 の組成比が5重量%、 Ag_2O の組成比が3重量%、 Na_2O の組成比が0.5重量%、 CeO_2 の組成比が0.5重量%となるように、それぞれのガラス原料を、アルミナ磁器潰ら機を用いて、ルツボ内で均一に混合した。次いで、ガラス溶融炉を用いて、 1100°C 、1時間の条件でガラス原料を加熱し、溶融ガラスを作成した。その後、ガラス溶融炉から取り出した溶融ガラスを水中に流し込むことにより大まかに水碎した。それから、さらに乳鉢を用いて粗粉碎（平均粒子径約 $100\mu\text{m}$ ）した後、顕微鏡で確認しながら振動ボールミルを用いて微粉碎し（平均粒子径約 $5\mu\text{m}$ ）、本発明の溶解性ガラス（微粒子）とした。

【0053】(溶解性ガラスの評価)

(1) 評価1（透明性評価1）

得られた溶解性ガラスの透明性を、顕微鏡を使用して、以下の基準で判断した。結果を表1に示す。

◎：無色透明である。

○：一部不透明感ある。

△：一部白色感がある。

×：完全に白色である。

【0054】(2) 評価2（透明性評価2）

下地として赤色のポリプロピレン板（厚さ 2mm ）を用い、この板上に得られた溶解性ガラスを均一に載置した。そして、顕微鏡を使用して、当該ポリプロピレン板の色が溶解性ガラスを通して認識できるか否かを以下の基準で判断した。結果を表1に示す。

◎：下地の色が完全に認識できる。

○：下地の色がわずかにぼやける感がある。

△：下地の色が一部ぼやける感がある。

×：下地の色が完全に認識できない。

【0055】(3) 評価3（黄変性評価1）

得られた溶解性ガラスに対して、紫外線照射装置（サンシャインエザオメータ）を用いて連続的に紫外線（ブラックパネル温度： 63°C 、照度：波長 $300\sim 700\text{nm}$ の光において、 $255\text{W}/\text{m}^2$ ）を照射し、溶解性ガラスの黄変性を以下の基準で判断した。なお、溶解性ガラスの黄変性は、顕微鏡を使用して測定した。結果を表1に示す。

◎：100時間経過後に無色透明である。

○：50時間経過後に無色透明である。

△：10時間経過後に無色透明である。

×：10時間経過後に黄変している。

【0056】(4) 評価4（黄変性評価2）

得られた溶解性ガラスを、水道水（ 20°C ）中に浸漬し、溶解性ガラスの黄変性を以下の基準で判断した。な

お、溶解性ガラスの黄変性は、顕微鏡を使用して測定した。結果を表1に示す。

◎: 100時間経過後に無色透明である。

○: 500時間経過後に無色透明である。

△: 100時間経過後に無色透明である。

×: 100時間経過後に黄変している。

【0057】(5) 評価5~8 (抗菌性評価)

得られた溶解性ガラスを、ポリアロビレン樹脂中にそれぞれ、0.2重量%および0.3重量%となるように混入させ、合計6種類の溶解性ガラス入り樹脂を作成した。一方、試験菌を、Trypticase Soy Agar (BBL) の寒天平板培地で、35°C、24時間培養し、発育集落を1/500濃度の普通ブイヨン培地(栄研化学(株)製)に懸濁させて、約 1×10^6 CFU/m¹になるように調製した。次いで、当該溶解性ガラス入り樹脂を厚さ2mm、縦5cm、横5cmの試験片にそれぞれ成型した。そして、得られた6種類の試験片に、黄色ブドウ球菌(Staphylococcus aureus IFO#12732)の懸濁液0.5mlおよび大腸菌(Escherichia coli ATCC#8739)の懸濁液0.5mlをそれぞれ均一に接触させ、さらに、ポリエチレン製フィルム(減菌)を載せて、それぞれフィルムカバー法の測定サンプルとした。次いで、測定サンプルを、温度9.5%、温度35°C、24時間の条件で、恒温槽に載置し、試験前の菌数(発育集落)と試験後の菌数(発育集落)とをそれぞれ測定し、以下の基準で抗菌性を評価した。なお、試験前の菌数(発育集落)は、黄色ブドウ球菌および大腸菌とも、それぞれ 2.6×10^5 (個/試験片)であった。それぞれの結果を表1に示す。また、表1中、評価5は、溶解性ガラスの添加量が0.2重量%、

試験菌が黄色ブドウ球菌の場合であり、評価6は、溶解性ガラスの添加量が0.3重量、試験菌が黄色ブドウ球菌の場合であり、評価7は、溶解性ガラスの添加量が0.2重量、試験菌が大腸菌の場合であり、評価8は、溶解性ガラスの添加量が0.3重量、試験菌が大腸菌の場合である。なお、表2においても、同様の評価および記載である。

◎: 試験後の菌数が、試験前の菌数の1/1000未満である。

○: 試験後の菌数が、試験前の菌数の1/1000以上~1/100未満である。

△: 試験後の菌数が、試験前の菌数の1/1000以上~1/100未満である。

×: 試験後の菌数が、試験前の菌数の1/100以上である。

【0058】[実施例2~6]

(溶解性ガラスの作成) 実施例1と同様の作成条件で、表1に示す組成となるように、溶解性ガラスをそれぞれ作成した。なお、実施例1と比較して、実施例2および3では、ZnOおよびP₂O₅の添加量を調節してZnO/Ag₂Oの比率を増加させ、実施例4では、比較的高価であるMgOを使用せず、CaOおよびZnOの添加量を増加させている。また、実施例5では、同様にMgOを使用せず、CaOおよびAl₂O₃の含有量を増加させている。

【0059】(溶解性ガラスの評価) 実施例1と同様の評価条件で、得られた溶解性ガラスについて、それぞれ黄変性等について評価した。結果を表1に示す(評価1~8)。

【0060】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
Ag ₂ O	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	1.0
ZnO	5.0	10.0	15.0	9.0	5.0	9.0	5.0
P ₂ O ₅	68.0	63.0	55.0	68.0	68.0	69.0	67.0
CaO	10.0	10.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
MgO	8.0	8.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	5.0	9.0	5.0	9.0
Na ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CeO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZnO /Ag ₂ O	1.7	3.3	5.0	3.0	1.7	4.5	5.0
評価1	◎	○	○	◎	◎	○	△
評価2	◎	○	○	◎	◎	○	△
評価3	○	△	△	○	○	○	○
評価4	○	○	◎	○	○	◎	◎
評価5	○	○	○	○	○	△	△
評価6	◎	○	○	◎	○	○	○
評価7	○	○	○	○	○	○	△
評価8	◎	○	○	◎	◎	◎	○

【0061】[比較例1～6]

(溶解性ガラスの作成) 実施例1と同様に、表2に示す組成となるように溶解性ガラスをそれぞれ作成した。なお、実施例1と比較して、比較例1～3では、B₂O₃を所定量添加するとともに、ZnOの含有量を多くしてあり(33～50重量%)、また、比較例4～6では、B₂O₃を所定量使用するとともに、ZnOが添加されていないか、あるいは添加量を少なくしてある(0～5重量%)。

【0062】(溶解性ガラスの評価) 実施例1と同様の評価条件で、比較例1～6において得られた溶解性ガラスについて、それぞれ黄変性等を評価した。結果を表2

に示す。

【0063】結果から明らかなように、比較例1～3は、B₂O₃を所定量含んでおり、また、ZnOの含有量が多すぎるためと思われるが、得られた溶解性ガラスが白濁して透明性に欠けることが確認された。

【0064】また、比較例4～6は、B₂O₃を含んでいる一方、ZnOを含んでいないか、あるいはためと思われるが、含有量が少ないためと思われるが、得られた溶解性ガラスが白濁しており、透明性に欠け、さらには黄変しやすいことが確認された。

【0065】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
Ag ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	3.0
ZnO	40.0	50.0	33.0	0.0	0.0	0.5
B ₂ O ₃	15.0	10.0	30.0	20.0	20.0	30.0
P ₂ O ₅	44.0	39.0	30.0	50.0	65.0	64.5
Na ₂ O	0.0	0.0	1.0	0.0	9.0	2.0
CaO	0.5	0.0	5.0	29.0	20.0	0.0
ZnO /Ag ₂ O	40.0	50.0	33.0	0.0	0.0	0.6
評価 1	△	×	×	△	△	△
評価 2	×	×	×	△	△	×
評価 3	○	○	○	×	×	△
評価 4	○	○	○	×	×	△
評価 5	○	○	○	○	○	○
評価 6	○	○	○	○	○	○
評価 7	○	○	○	○	○	○
評価 8	○	○	○	○	○	○

【0066】

【発明の効果】以上説明したように、Ag₂O、ZnOおよびP₂O₅を所定範囲内で含有することにより、B₂O₃を使用することなく優れた抗菌性を示すことができるほか、溶解性ガラスの透明性や機械的強度が改善され、しかも溶解性ガラスの黄変を有効に防止することができるようになった。また、このような溶解性ガラスを樹脂中に混入させたり、成型品の表面に積層して抗菌性樹脂組成物や抗菌性成形品の製造が容易となつた。さらに、本発明の溶解性ガラス、抗菌性樹脂組成物および抗菌性成形品においては、成型品自身の有する色や透明性を損なうおそれが可及的に少なくなった。

【0067】また、かかる溶解性ガラスは、容易に一定形状に加工することができ、均一な平均粒子径を有する微粒子とすることができるようになった。したがつて、分散性が良好となり、より均一に樹脂中に混入させることができるようにになり、抗菌性樹脂組成物や抗菌性成形品の製造が容易となつた。さらに、本発明の溶解性ガラス、抗菌性樹脂組成物および抗菌性成形品においては、抗菌性も向上させることができるようになった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C03C 3/19

12/00

14/00

C08K 3/22

3/40

C08L 101/16

識別記号

F I

C03C 3/19

12/00

14/00

C08K 3/22

3/40

C08L 101/00

マーク(参考)

Fターム(参考) 4G062 AA10 AA15 BB09 DA01 DB03
DC01 DD05 DD06 DD07 DE03
DE04 DE05 DF01 EA01 EB02
EC01 ED01 ED02 ED03 EE03
EE04 EF01 EG01 FA01 FB01
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL02 FL03
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH04 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM40 NN01 NN40
PP14
4H011 AA02 BB18 BC18 BC19 DA02
DC03 DC05 DH02
4J002 AA011 AA021 BB031 BB121
BC031 BD031 BD101 BD121
BE021 BF021 BG051 CB001
CC041 CC181 CD001 CF061
CF071 CG001 CL001 DE096
DE107 DL008 GH00